

# 6. ドライブプロセスによる無機 EL 用蛍光体への 薄膜コーティング

応用技術支援グループ ○ 菅原智明、田谷嘉浩  
(株) セコニック電子 山田俊一、小西光太郎、野口裕起

## 1. はじめに

エレクトロルミネッセンス (EL) は 1936 年にデトリオによって発見され、現在では硫化亜鉛 (ZnS) を蛍光体に使った無機 EL が、車載部品や計器用照明として利用されている。無機 EL は、シート状の発光部品であり、軽く、薄く、フレキシブルで耐衝撃性に優れ、信頼性が高いといった特徴がある。次世代の無機 EL の課題として、明るさ (輝度) の半減時間の延長、輝度の向上が求められている。最近では高輝度化のため、発光効率を高めた無機 EL の試作開発が報告されている。

一般的に無機 EL の寿命と輝度とは相関があり、初期輝度を高くすると、無機 EL 用蛍光体は急速に劣化する。したがって蛍光体の劣化を抑制できると、素子の寿命が延び、輝度も高められると考えられる。これまでの研究により、蛍光体の劣化メカニズムは、蛍光体材料の吸湿と高電界による電気化学的作用が原因とされている。蛍光体の劣化を抑制するためには、化学的に安定な材料で蛍光体表面をコーティングすることが効果的である。コーティングの方法としては大きく分けてドライブプロセスとウェットプロセスがあるが、不純物の影響を受けやすい蛍光体材料にコーティングする場合は、真空を使うドライブプロセスが適していると考えられる。海外の蛍光体メーカーにより、化学気相成長 (CVD) 法を用いて酸化アルミニウムをコーティングした蛍光体が製品化されているが、十分な特性ではない。

ドライブプロセスの中で物理気相成長 (PVD) 法は、CVD 法よりも安全な原料を使用するため、排ガス処理なども不要で、簡便な成膜方法として工業的にも広く応用されている。本研究では PVD 法の一つであるスパッタ法を用い、蛍光体粒子を攪拌させながら、酸化物や窒化物を薄膜コーティングすることとした。攪拌条件とスパッタ成膜条件とを検討した結果、数十ナノメートルから数百ナノメートルの厚さの薄膜を蛍光体粒子に均一にコーティングできることを実証した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作製

薄膜コーティングには高周波マグネトロンスパッタ装置 (株) 菅製作所製 SSP1000) を用いた。蛍光体を攪拌するため、ステンレス製の皿に蛍光体を 25 g 入れ、 $5 \text{ min}^{-1}$  で皿を回転させた。さらに回転皿を  $30 \sim 50$  度傾けることで蛍光体粒子は均一に攪拌される。代表的なスパッタ成膜条件を表 1 に示す。ターゲットには酸化物、窒化物、金属の 3 種類を用い、スパッタガスにはアルゴン (Ar) ガス、酸素と Ar の混合ガス、窒素と Ar の混合ガスを材料に合わせて使用した。スパッタのガス圧力は 0.5 Pa、高周波電力は 50~200 W とした。スパッタ中にターゲットと真空容器の温度が上昇するのを防ぐため、装置に  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  の蒸留水を循環させて冷却した。

表 1 スパッタ成膜条件

ターゲット	SiO <sub>2</sub>	AlN	Al
高周波電力	100 W、200 W	50 W	50 W
スパッタガス	Ar	Ar、Ar+N <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> 、Ar+N <sub>2</sub>
ガス圧力	0.5 Pa	0.5 Pa	0.5 Pa

### 2.2 測定及び分析

蛍光体にコーティングする薄膜には、光を吸収しない性質が不可欠であるため、薄膜の可視光透過率の評価は重要である。光透過率の測定は、石英ガラス基板に薄膜を形成したものをサンプルとし、紫外・可視・近赤外分光光度計を用いて行った。光学スリット幅は 5 nm とし、300~800 nm の波長についてダブルビーム法で測定した。光透過率測定のレファレンスには石英ガラス基板を使用した。

コーティング後の蛍光体の分析はエネルギー分散 X 線分光 (EDS) 分析とオージェ電子分光 (AES) 分析により行った。EDS 分析は電子線励起により放射する特性 X 線を検出し、材料の組成を分析する方法であり、微小部分分析と元素マッピングが可能である。元素マッピングでは主に酸素、Si、Zn に注目して分析した。一方、AES 分析は電子線励起で生じるオージェ電子を検出し、材料の極表面を元素分析するもので、分析表面を少しずつエッチングしながら深さ方向に分析ができるといった特徴がある。深さ方向分析では、窒素、酸素、Al、Zn、S の深さ分布を解析した。深さ方向分析のエッチング速度については、SiO<sub>2</sub> をエッチングしたとき、10 nm/min となるように分析装置を調整した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 薄膜の光透過率測定

図1に、光透過率測定結果を示す。石英ガラス基板に成膜したSiO<sub>2</sub>膜は300~800 nmの波長で95%以上の優れた透明性であった。AlNターゲットを用いた場合、スパッタガスがArガスときは薄茶色の膜が得られたが、これは窒素原子の不足によって結晶欠陥が多くなり、光吸収が生じたためと考えられる。スパッタガスに窒素とArの混合ガスを用いることで、窒素不足が解消されて透明な膜が作製できる。またAlターゲットを使用し、窒素とArの混合ガスでスパッタすることで、基板上で窒素原子とAl原子とが反応し、透明なAlN薄膜となることが分かった。

#### 3.2 薄膜コーティング蛍光体の分析

SiO<sub>2</sub>をコーティングしたZnS蛍光体についてEDS分析を行った。図2に、元素マッピング結果を示す。SEM像と比較することで、Siと酸素は蛍光体表面に均一に存在しており、蛍光体がSiO<sub>2</sub>膜でコーティングされていることが分かった。また蛍光体のZnが検出されたことから、この試料のSiO<sub>2</sub>膜は数百nm以下と考えられる。図3に、AES分析による深さ方向分析結果を示す。蛍光体粒子の極表面には、Siと酸素が多いことから、EDS分析の結果同様、蛍光体がSiO<sub>2</sub>で被覆されていると考えられる。エッチング時間が長くなるとともに、Siと酸素のピーク強度は小さくなった。一方、ZnとSの強度は徐々に大きくなり、エッチング時間150 s以上で強度はほぼ一定となった。深さ方向分析の結果から、SiO<sub>2</sub>の膜厚は平均で13 nm前後と考えられる。AlN薄膜については、Alターゲットを用いて窒素とArの混合ガスでスパッタし、厚さ約130 nmのAlN薄膜で蛍光体をコーティングすることができた。現在、この蛍光体を使って無機ELを作製し、特性を評価しているが、初期輝度の低下が少なく、劣化加速試験においても良好なデータが得られている。

#### 4. まとめ

無機EL用蛍光体の高性能化を実現するため、真空応用のドライプロセスを用い、蛍光体粒子の表面に薄膜をコーティングした。酸化物、窒化物をスパッタ成膜し、蛍光体へ均一コーティングが可能であることを検証した。今後、膜厚の最適化や複合膜などを検討することで、無機ELの長寿命化、高輝度化が期待できる。

本研究は、経済産業省「ものづくり中小企業・小規模事業者試作開発等支援補助金」により実施した。装置改良に関しご協力いただいた(株)菅製作所 栗谷川氏に謝意を表す。

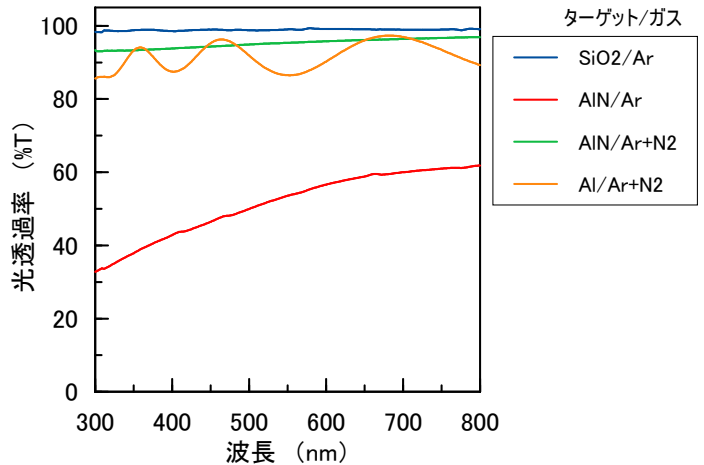


図1 薄膜の光透過率スペクトル  
SiO<sub>2</sub> 薄膜: SiO<sub>2</sub> ターゲット  
AlN 薄膜: AlN ターゲット、Al ターゲット

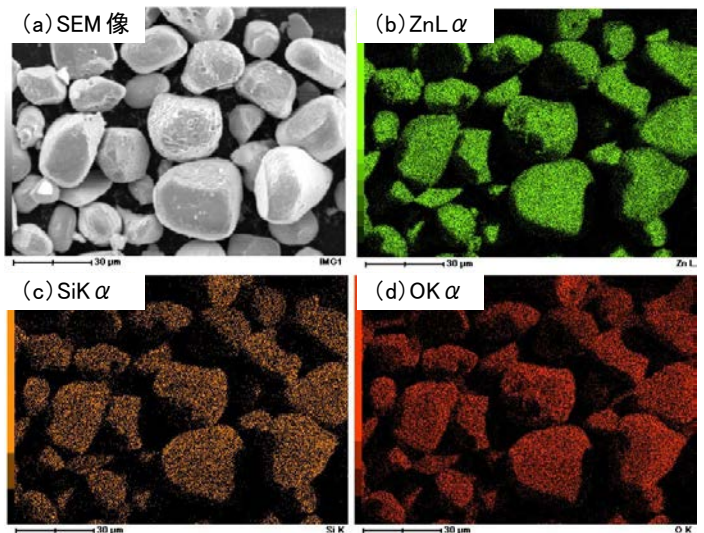


図2 薄膜コーティングした蛍光体の  
EDS 元素マッピング

(a) SEM 像、(b) ZnL  $\alpha$ 、(c) SiK  $\alpha$ 、(d) OK  $\alpha$

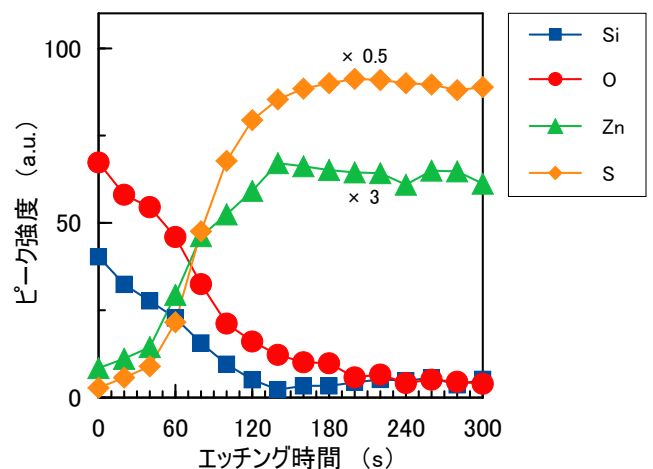


図3 蛍光体にコーティングした酸化シリコン  
薄膜の AES 深さ方向分析結果